

SBR로 광그라프트된 실리카겔이 고무물성 및 고무-강선간의 접착에 미치는 영향

채규호[†]·조덕원*·최민호·김재문·오세철*

전남대학교 고분자공학과, *금호기술연구소

(1994년 1월 28일 접수)

The Effect of SBR Photografted Silica Gel on the Physical Properties of Rubber Compounds and the Adhesion between Steel Cord and Rubber

Kyu Ho Chae[†], Duk Won Cho*, Min Ho Choi, Jai Moon Kim, and Saechul Oh*

Department of Polymer Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea

*Kum Ho Tire Research and Development Center, Kwangju P. O. Box 180, 506-040, Korea

(Received January 28, 1994)

요약: styrene-butadiene 고무(SBR)로 광그라프트된 실리카겔 고무혼합물의 초기 물성은 보통의 실리카겔을 사용하였을 경우에 비하여 경도, 탄성율은 증가하였으나 인장강도, 신율등의 물성은 별 차이가 없었으며 90°C에서 수일간 열노화 시킨 후에도 같은 결과를 얻었다. 또한 SBR로 광그라프트된 실리카겔의 고무혼합물은 보통의 실리카겔을 사용한 경우에 비하여 노화 전에는 고무-강선간의 접착력에 별 차이가 없었으나 90°C에서 9일간 열노화시킨 후에는 고무-강선간의 접착력, 신율, 고무부착율이 현저히 증가하였다. 이와같이 SBR로 광그라프트된 실리카겔은 고무-강선간의 노화에 대한 내구력을 향상시키는 특성이 있다.

Abstract: The initial physical properties of rubber compounds containing SBR photografted silica gels showed increased hardness and modulus, but tensile strength and elongation at break did not so much changed compared with the compounds containing ordinary silica gel. Similar results was obtained after thermal aging at 90°C for several days. There was no difference of rubber-steel cord adhesion force between the rubber compounds containing ordinary silica gel and SBR photografted silica gel before aging. However adhesion force, rubber coverage, and breaking energy between rubber and steel cord lasted longer after aging. These results show that the compounds containing SBR photografted silica gel have the properties of improved resistance on thermal aging of adhesion between steel cord and rubber.

서론

강선과 고무혼합물 사이에 형성된 접착력은 반복되는 응력과 변형에 대한 고무복합체의 유연성과 저항성을 유지시키는 중요 인자로서 고무 혼합물의 조성과 강선의 종류에 따라 영향을 받는다. 고무 혼합

물과 강선 사이의 접착은 강선표면에 피복된 황동과 고무의 물리, 화학적 결합에 의해 형성되며 접착에 영향을 주는 주요인자로는 황동층의 Cu/Zn 비율, 고무혼합물 중의 유황량과 수분량 등이 있다.

고무복합체의 접착력 형성과 초기의 접착상태를 유지하기 위해서는 접착제가 사용되는데 이러한 접

착제의 종류로는 코발트염과 HRH(hydrated silica gel/resorcinol/hexamethylene tetramine) 계가 있다. HRH 계는 코발트염과 비교해서 촉진제의 종류, Cu/Zn 비율, 유황/촉진제 비율의 변화에 대한 접착력의 변화가 심하지 않고 또한 산화와 열노화에 대한 특성이 좋은 장점이 있어 많이 사용된다. HRH 계는 hydrated silica gel, resorcinol, hexamethylene tetramine으로 구성된 접착계로서 hydrated silica gel에 존재하는 수분과 hexamethylene tetramine의 가수분해로 formaldehyde가 형성되고 이것이 resorcinol과 반응하여 수지를 만드는 과정에서 다핵 가교 구조를 가진 접착결합을 형성한다고 알려져있다. 그러나 필요 이상의 수분이 존재한다면 접착형성 후 잔류수분이 접착계면으로 확산, 이동하여 접착력 상실의 요인으로 작용하게 된다.^{1~2} 실제적으로 불필요한 수분의 존재는 HRH 접착계 구성물 중 silica gel의 흡습성 때문이며 만약 이를 억제할 수 있다면 초기 접착력을 보다 긴 시간 지속시킬 수 있을 것이다.

상품화된 실리카겔은 제조공정에 따라 fumed 실리카겔과 수화된 실리카겔로 구분되며 fumed 실리카겔은 1.5% 이하의 수분을 가지고 있고 수화된 실리카는 약 5% 이내의 물을 함유하고 있다. 일반적으로 타이어에서는 수화된 실리카겔을 사용하며 보강제로서의 실리카겔의 기능을 결정하는 주요인자는 silanol의 양과 흡착된 물, 그리고 표면적으로서 실리카겔을 타이어에 효과적으로 사용하기 위해서는 실리카겔의 분산성과 실리카-고무간의 접착성이 관건이라고 할 수 있다.

전에 본 실험실에서는 광화학반응을 이용하여 실리카겔의 표면을 SBR (styrene-butadiene rubber)로 광그라프팅함으로써 새로운 성질을 가지는 실리카겔을 합성하였으며 이 광화학반응의 특성을 보고한 바 있다.³ 이와같이 고무로 그라프트된 실리카겔은 물의 흡수력이 최소화되고 특히 고무와의 친화력이 향상되는 등, 보통의 실리카겔에서는 볼 수 없는 여러가지 다른 성질이 나타날 것으로 예측된다. 따라서 본 연구에서는 SBR로 광그라프트된 실리카겔

을 고무와 혼합하여 열노화에 따른 고무물성 및 고무-강선 간의 접착에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

시 약. SBR은 일본 JSR 회사제 S1502를 사용하였으며 천연고무는 Malaysia Felda 회사제 SBR 10을, 카본블랙은 럭키 주식회사제 N330을, 유황은 미국 Stauffer 회사제 insoluble type를, 촉진제는 미국 Monsanto 화학회사제 MOR을, 그리고 실리카겔은 한불화학의 Hisil 등을 사용하였다. 강선은 고려강선회사제 3X0.20+6X0.38을 사용하였고 시클로헥산은 덕산 화학회사제 특급시약을 사용하였다.

기기 및 자외선 조사장치. 물성실험용 기기의 internal mixer는 일본 Hitachi회사제 Banbury mixer type O를 사용하였고, Haake internal mixer는 미국 HBI회사제 모델 system 90을, open mill은 일본 Getty Machine & Mold 회사제를, rheometer는 미국 Monsanto 회사제 Oscillating Disk Rheometer 모델 100을 사용하였다. Hot press는 한일기계 회사제를, 인장 시험기는 미국 Instron 회사제 모델 6021을, 경도시험기는 미국 Testing Machines 회사제 Durometer 모델 41을 사용하였다. SEM은 일본 Jeol 회사제 모델 JXA 840으로 120kV, 배율 120배 조건에서 강선표면을 관찰하였다. 자외선 조사장치는 일본 Sango 회사제 살균용 자외선램프 4개를 사용하였다.

SBR로 광그라프트된 실리카겔의 합성. SBR로 광그라프트된 실리카겔은 전에 보고된 방법³으로 합성하였으며 고무 혼합물에 사용된 실리카겔의 종류는 Table 1과 같다.

물성 실험. 실리카겔을 포함한 고무혼합물은 Table 2에 나타낸 조성비와 같이 만들었으며 실리카겔은 Table 1과 같이 광그라프트된 실리카겔을 사용하였다. 천연고무, 카본블랙, 활성제등을 internal mixer에서 1차 혼합한 후 유황, 촉진제, 광그라프트된 실리카겔을 1차 혼합물 250g과 함께 Haake internal mixer에서 100°C로 2차 배합하였다.

Rheometer에서 얻은 가황곡선으로부터 가황특성을 파악하여 145°C에서 30분 가황시킨 후 dumbell type의 인장시편을 만들었다. 발열특성은 ASTM D 623-78 방법으로 발열측정장치를 이용하여 관찰하였다. 노화에 따른 물성변화를 관찰하기 위해 90°C Wood's metal chamber에서 7일, 14일 열노화 시켰으며 조건별로 3개의 시편을 만들었다. 인장강도, 신율, modulus 등은 ASTM D412-87 방법으로 측정하였다. 고무혼합물의 가황반응은 DSC를 사용하여 가열속도 10°C/min, 시편크기 약 10 mg의 조건에서 실험하였다.

접착실험. 타이어 코드 접착력 시험(TCAT : tire cord adhesion test)은 ASTM D2229-73 방법으로 인장강도 측정기를 이용하여 고무-강선간의 접착력을 측정하였다. TACT용 몰드를 hot press 내에서 145°C로 예열한 다음 고무혼합물에 고무강선을 25 mm씩 넣고 13-14MPa의 압력에서 145°C로 30분간 경화시켰다. 노화에 따른 접착력의 변화를 관찰하기 위하여 90°C Wood's metal chamber에서 9일과 18일 동안 열노화 시켰다. 접착력의 평가는 인장시험기를 사용하여 10 cm/min 의 속도로 강선을 뽑으면서 측

정하였다.

결과 및 고찰

Table 1과 같이 보통의 실리카겔, 물리적으로 SBR이 흡착된 실리카겔, 그리고 광그래프트된 실리카겔을 첨가한 5종의 고무혼합물을 만들고 열노화에 따른 기본적인 물성 및 고무-강선간의 접착력에 관하여 관찰하였다.

가황 반응. 여러종류의 실리카겔을 첨가한 고무혼합물의 가황특성을 나타낸 rheograph는 Fig. 1과 같다. 이것은 145°C에서 가황반응이 진행되는 동안 일정각도로 고무혼합물을 비트는데 소요된 에너지 변화를 나타내며 최대 torque는 가교밀도를, 곡선의 기울기는 가황반응속도를 나타낸다. 처리되지 않은 실리카겔을 첨가한 것에 비하여 광그래프트된 실리카겔을 첨가한 고무혼합물은 최대 torque가 증가하였으며 따라서 가교밀도가 상대적으로 증가하였음을 보여주고 있다. 또한 Table 3은 고무혼합물들의 가황반응시 반응열량을 나타냈다. 보통의 실리카겔을 사용한 고무혼합물에 비하여 SBR이 광그래프트된 실리카겔을 사용한 고무혼합물들의 가황반응에 대한 반응열량이 약간 크게 나타났다. 반응열량은 가교밀도와 비례하기 때문에⁴ 광그래프트된 실리카겔을 사용한 고무혼합물은 보통의 실리카겔을 사용한 것에 비하여 보다 많은 가교결합이 형성되었음을 알 수

Table 1. Rubber Compounds Containing Silica Gel

Compounds	SBR photografted silica gel(%)
A	untreated silica gel
B	0% (6.5%)*
C	5.9%
D	7.9%
E	13.8%

* Physically adsorbed SBR onto silica gel.

Table 2. Composition of Rubber Compounds

Ingredients	Content(phr)
natural rubber	100
carbon black	50
sulfur	4.7
accelerator	0.8
zinc oxide	5.0
stearic acid	1.0
silica gel	10
others	13.2

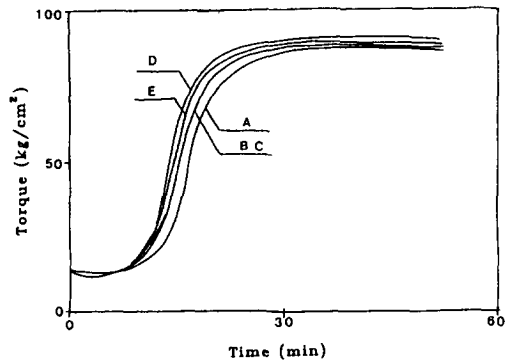


Fig. 1. Rheographs of rubber compounds containing silica gel.

Table 3. Enthalpy Changes Obtained from Cross-linking Reaction of Rubber Compounds

Compound	Enthalpy(-J/g)
A	17.6
B	18.3
C	20.6
D	19.3
E	19.3

있다.

고무혼합물의 물성. 타이어에서 사용하는 고무혼합물은 사용되는 부위에 따라 발열이 문제가 되는 경우가 있어 발열특성을 비교하였다. 여러종류의 실리카겔을 첨가시킨 후 가황시킨 고무혼합물의 발열 특성 및 압축율을 관찰한 결과 처리되지 않은 실리카겔 또는 물리적으로 SBR이 흡착된 실리카겔을 사용하였을 경우와 광그래프트된 실리카겔을 사용한 경우 사이에 별다른 차이를 보이지 않음으로서 특별한 영향은 없는 것으로 나타났다.

고무혼합물의 노화에 따른 물성의 변화를 관찰하기 위하여 90°C에서 7일과 14일간 열노화 시킨 다음 경도와 인장물성을 관찰하였다. Table 4에서 노화시키기 전의 경도는 배합된 실리카겔의 SBR 그라프트 수율이 7.9% 이상일 때 약간 증가하였고 열노화 후에도 노화전 보다 경도가 약간 증가하고 있으며 변화의 경향은 노화전과 유사하였다. 이것은 노화시키는 동안에도 가교반응이 일어나고 있음을 말해주고 있으며 광그래프트된 실리카겔을 사용하였을 경우에도 같은 경향을 보이고 있다. Fig. 2는 노화시간에 따른 고무혼합물의 100% modulus 값의 변화를 나타낸 그래프이다. 100% modulus란 일정한 길이를 100% 늘이는데 요구되는 힘으로서 SBR로 광그래프트된 실리카겔을 포함한 고무혼합물이 처리되지 않은 실리카겔 고무혼합물 보다 높은 값을 보였으며 노화시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 200% modulus도 100% modulus와 같은 경향을 보였다. 이와같은 결과는 앞에서 관찰한 rheograph 및 경도변화의 결과와 같은 경향을 나타내는 것으로 광그래프트된 실리카겔을 사용한 고무혼합물

Table 4. Hardness Changes of Rubber Compounds with Aging Time

Compound	Initial	Thermal aging	
		for 7 days	for 14 days
A	75	77	77
B	75	77	77
C	75	77	77
D	77	80	80
E	77	80	80

은 보통의 실리카겔을 사용한 것에 비하여 가교반응이 증가하고 있으며 노화하는 과정에서도 가교반응이 진행되고 있음을 알 수 있다.

SBR로 광그래프트된 실리카겔을 사용한 고무혼합물의 열노화에 따른 인장강도와 신율의 변화는 각각 Fig. 3, 4와 같다. 노화시간의 증가와 함께 인장강도와 신율 모두 감소하는 경향을 보였으며 SBR로 표면처리된 실리카겔과 처리되지 않은 실리카겔이 혼합된 고무혼합물들의 물성에는 별 차이가 없었다.

노화에 따른 고무혼합물의 물성변화는 가교 결합점의 증가와 이로 인한 결합점 사이의 분자량 감소 때문이다.⁵ 노화의 진행에 따라 조밀한 가교결합이

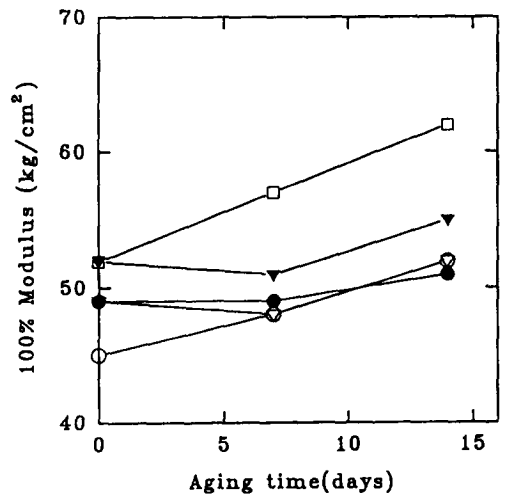


Fig. 2. 100% modulus(kg/cm²) changes of rubber compounds containing silica gel as a function of thermal aging time at 90°C. (○), compound A; (●), B; (▽), C; (▼), D; (□), E.

형성됨으로서 경도는 증가하고 연결사슬의 분자량 감소에 따른 사슬의 팽창력의 감소 때문에 modulus는 증가하게 된다.⁶ 이러한 chain shortening 현상은 결합점 사이를 연결하는 사슬 분자량에 비례하여 인장강도를 증가시키고 신율을 저하시키게 된다. SBR로 표면처리된 실리카겔 고무혼합물은 미처리된 실

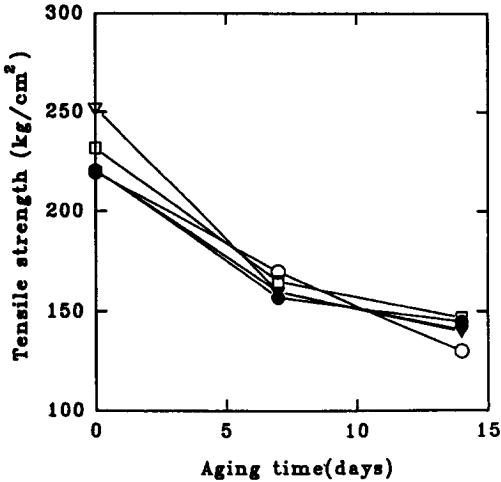


Fig. 3. Tensile strength(kg/cm²) of rubber compounds containing silica gel as a function of thermal aging time at 90°C. (○), compound A; (●), B; (▽), C; (▼), D; (□), E.

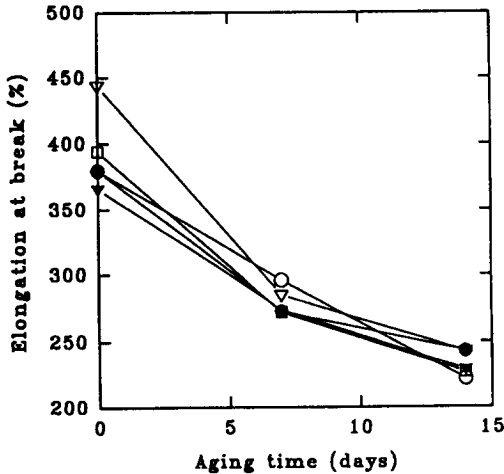


Fig. 4. Elongation at break(%) of rubber compounds containing silica gel as a function of thermal aging time at 90°C. (○), compound A; (●), B; (▽), C; (▼), D; (□), E.

리카겔 고무혼합물에 비하여 상용성, 분산성이 높아지며 또한 실리카겔 표면에 그래프트된 SBR과 고무와의 화학적 가교결합으로 인해 실리카겔과 고무간 결합력이 증가하게 된다. 결과적으로 SBR로 광그래프트된 실리카겔에 의한 경도 증가는 고무-실리카겔 사이의 결합이 증가되었기 때문이며 modulus의 증가는 고무-실리카겔간 짧은 연결사슬에 기인한 제한된 사슬 팽창성 때문으로 설명될 수 있다. 한편 SBR로 표면처리된 실리카겔과 처리되지 않은 실리카겔이 혼합된 고무혼합물 사이의 인장강도와 신율의 차가 크지 않은 것은 이러한 물성이 고무와 고무 사이의 결합상태에 영향을 받기 때문이다. 즉 고무와 실리카겔 사이의 결합력은 modulus에 영향을 주지만 인장강도와 신율과 같은 높은 변형상태에서의 물성은 가교된 고무와 고무간의 결합력에 의해 주로 영향을 받기 때문으로 생각된다.

고무-강선간의 접촉 물성. SBR로 광그래프트된 실리카겔의 타이어에 대한 적용실험으로서 강선과 접촉하는 고무혼합물에 적용하여 노화에 따른 접촉 물성을 관찰하였다. Fig. 5는 열노화 시킨 시간에 따라 강선이 고무혼합물에서 뽑혀질 때까지 늘어난 신율의 변화를 나타내고 있다. 처리되지 않은 보통의

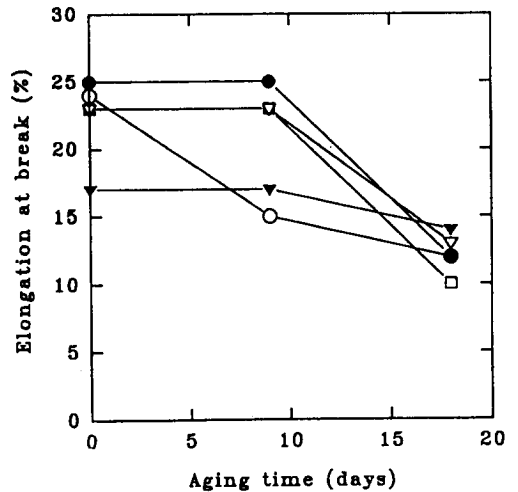


Fig. 5. Elongation at break(%) from TACT having steel cords embedded in the compounds as a function of thermal aging time at 90°C. (○), compound A; (●), B; (▽), C; (▼), D; (□), E.

실리카겔을 사용하였을 때는 9일간 열노화 시키면 신율이 급격히 감소하였으나 광그래프트된 실리카겔을 사용한 고무혼합물은 초기상태의 신율을 거의 그대로 유지하고 있다. 또한 18일간 열노화시키면 고무혼합물의 종류에 관계없이 비슷한 값으로 하락하였다. Fig. 6는 강선을 심은 고무시편을 90°C에서 열노화 시킨 시간에 따른 뽑는 힘의 변화를 보여주고 있다. 처리되지 않은 실리카겔과 광그래프트된 실리카겔을 사용한 고무혼합물에 심은 강선의 뽑는힘을 보면 초기에는 큰 차이는 없었으나, 9일간 노화시킨 후에는 처리되지 않은 실리카겔을 사용한 경우에는 강선을 뽑는 힘이 급격히 감소하였으며 광그래프트된 실리카겔을 사용한 고무혼합물들의 뽑는 힘은 접착력이 노화시키기 전의 상태를 거의 유지하고 있었다. 그러나 18일간 열노화시키면 고무혼합물의 종류에 관계없이 하락되었다.

Fig. 7은 9일간 열노화된 시편의 TCAT(tire cord adhesion test) 실험에서 얻은 stress-strain 곡선이다. 각 곡선의 면적은 고무-강선 간의 접착력 파괴에 소요되는 에너지를 나타내는 데 보통의 실리카겔을 사용한 고무혼합물 A에 비하여 SBR이 물리적으로 흡착된 경우와 SBR이 광그래프트된 실리카겔을 사

용한 고무혼합물의 경우 접착력을 파괴시키는데 소요되는 에너지가 크게 증가되었고 그래프트율이 높을수록 고무-강선간의 접착력이 강해짐을 알 수 있다.

강선을 심은 고무혼합물로부터 강선을 뽑은 다음의 강선표면에 붙어있는 고무의 양으로부터 고무 부착정도를 관찰하였다. 고무의 부착정도는 강선코드에 고무가 전혀 붙어있지 않을 때를 0%, 고무가 완전히 덮혀 있을 때를 100%로하여 상대적으로 측정하였다. Fig. 8은 강선표면의 고무 부착정도를 전자현미경으로 확대, 비교한 사진이다. I은 노화시키기 전이고 II는 9일간 열노화시킨 후이며 III는 18일간 열노화시킨 후의 결과이다. I은 5종의 시편 모두 100%의 고무부착율을 보였으며 II의 경우에는 고무혼합물 A, B, C, D, E에 대하여 각각 10, 80, 80, 90, 80%의 고무부착율을 보였고 III는 모두 10%의 고무부착율을 보이고 있다. 이와같이 보통의 실리카겔에 비하여 처리된 실리카겔을 사용하면 고무부착율이 현저히 증가하였으며 접착력, 신율, stress-strain 곡선 으로부터 관찰한 결과와 같은 경향을 보이고 있다.

이상과 같은 접착물성의 변화는 실리카겔 표면에 그래프트된 SBR 이 고무-강선간 결합에 참여하여 접착력을 증가시켰기 때문으로 생각된다. 접착계면에서 Cu_xS/ZnS 층의 성장속도가 접착력 결정의 요인으로 알려져 있으며⁷ 이층은 산소, 수분, 유기산, 유황등에 의해 성장이 촉진되어 고무혼합물 안으로

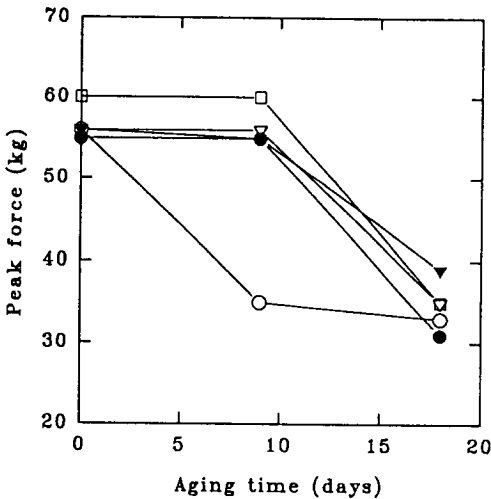


Fig. 6. Peak force(kg) from TACT having steel cords embedded in the compounds as a function of thermal aging time at 90°C. (○), compound A; (●), B; (▽), C; (▼), D; (□), E.

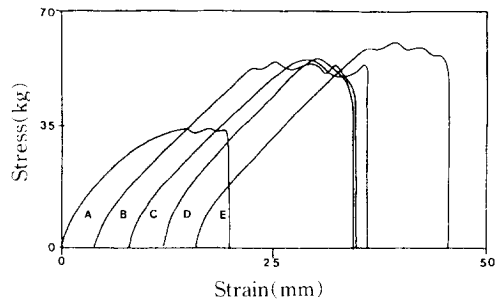


Fig. 7. Stress-strain curves from TCAT of 9 days thermally aged steel cords embedded in compounds containing silica gel.

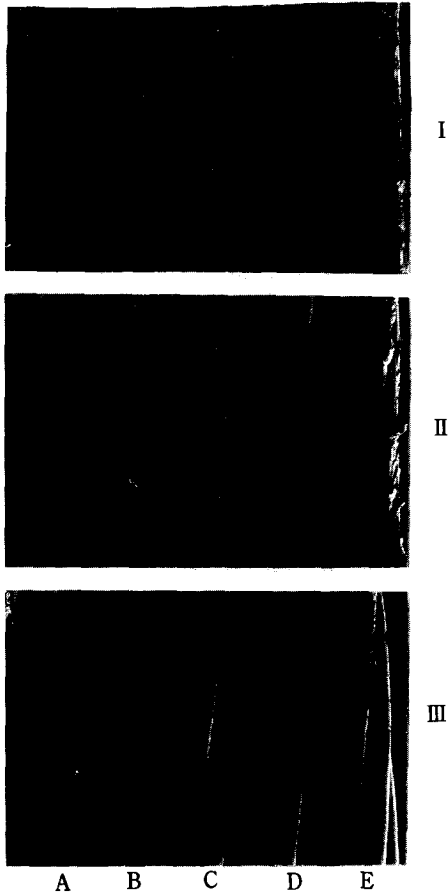


Fig. 8. SEM photographs of the pulled out steel cords embedded in the compounds. (I) not aged, (II) 9 days, (III) 18 days thermally aged steel cords at 90°C.

침투 발전하게 되고 낮은 cohesive strength 때문에 응력에 의해 쉽게 파괴되는 특징이 있다. 실리카겔 표면에 그래프트된 SBR은 Cu_xS/ZnS 층과 고무간의 결합에 참여하여 보다 많은 접착 가교점을 형성하고 고무혼합물에 존재하는 유기산이나 유황의 계면이동을 억제시킨 것으로 생각된다. 초기에는 고무-강선간의 접착력이 크기 때문에 고무-고무 결합이 파괴됨으로써 고무혼합물 사이의 접착력 세기의 구분이 어렵지만 9일간 노화시킨 후에는 고무혼합물의 경도와 modulus가 증가하고 Cu_xS/ZnS 층은 더욱 성장함으로써 접착력은 결합점의 수와 Cu_xS/ZnS 층의 성장속도에 영향을 받게 된다. 즉, 표면처리된 실리

카겔 고무혼합물은 가교밀도의 증가로 인하여 유황, 유기산의 계면이동을 억제시키고 따라서 Cu_xS/ZnS 층의 성장속도를 더욱 느리게 함으로써 초기 접착물성을 유지시키는 것으로 생각된다. 한편, 18일간 노화시킨 후에는 Cu_xS/ZnS 층이 더욱 성장하여 고무혼합물간의 종류에 관계없이 급격히 하락하게 된다.

결 론

1. SBR로 광그래프트된 실리카겔의 고무혼합물은 보통의 실리카겔을 사용한 고무혼합물에 비하여 보다 많은 가교결합을 형성하였으며 경도, modulus는 증가하였으나 발열특성, 인장강도, 신율 등의 물성은 별 차이가 없었다.

2. 90°C에서 수일간 열노화시킨 고무혼합물의 물성은 보통의 실리카겔에 비하여 광그래프트된 실리카겔을 사용하였을 때는 경도 및 modulus는 증가하였으나 인장강도와 신율은 노화됨에 따라 감소하였으며 실리카겔의 종류에 따른 물성의 차이는 나타나지 않았다.

3. 보통의 실리카겔을 사용한 것에 비하여 SBR로 광그래프트된 실리카겔의 고무혼합물은 노화시키기 전에는 고무-강선간의 접착력에 별 차이를 보이지 않았으나 9일간 열노화 시킨 후에는 접착력, 신율, 고무부착율이 현저히 증가하였다.

4. 이와같이 SBR로 광그래프트된 실리카겔을 사용한 고무혼합물은 보통의 실리카겔을 사용한 것에 비하여 고무의 물성이 개선되었으며 특히 강선-고무간의 노화에 대한 내구력을 향상시키는 특성이 있다. 이러한 물성의 변화는 실리카겔 표면에 광그래프트된 SBR이 가교결합에 참여하여 실리카겔-고무간, 고무-강선간의 결합밀도를 증가시켰기 때문으로 생각된다.

감사의 말 : 본 연구는 주식회사 금호의 산학협동 연구에 의해 수행되었으므로 이에 감사한다.

참 고 문 헌

1. W. J. Van Ooij, *Rubb. Chem. Technol.*, **52**, 605 (1979).
2. M. P. Wagner, *Rubb. Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976).
3. K. H. Chae, D. W. Cho, M. H. Choi, and J. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **15**, 34 (1991).
4. R. L. Warley and R. J. Vecchio, *Rubb. World*, **196**, 30 (1987).
5. T. H. Kuan, Am. Chem. Soc. 123rd Meeting Abstract, No. 51 (1983).
6. J. E. Mark, "Rubberlike Elasticity", John Wiley & Sons Inc., New York, p 101, 1988.
7. W. J. Van Ooij, *Rubb. Chem. Technol.*, **57**, 421 (1984).